

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-041051

(43)Date of publication of application : 13.02.2003

(51)Int.Cl.

C08K 9/04
C01B 33/44
// C08L 67/00
C08L 77/00

(21)Application number : 2001-224955

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 25.07.2001

(72)Inventor : SUZUKI NORIYUKI
HARA KAZUHIRO
OONO YOSHITAKA
NAKANO KIMIHIKO

(54) SURFACE-TREATED LAMINAR COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a surface-treated laminar compound which is useful as a reinforcing material or a modifier for a polyester resin, or a polyamide resin, in a uniformly and finely dispersed state, has isotropically reinforcing effect on the resins, and is inhibiting warpage, and excellently promoting crystallization. SOLUTION: This surface-treated laminar compound is treated with a polyether compound. The polyether compound satisfies at least one condition of (a) containing a cyclic hydrocarbon group and (b) having ≤ 30 mg KOH/g hydroxyl number.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-41051

(P2003-41051A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
C 0 8 K 9/04		C 0 8 K 9/04	4 G 0 7 3
C 0 1 B 33/44		C 0 1 B 33/44	4 J 0 0 2
// C 0 8 L 67/00		C 0 8 L 67/00	
77/00		77/00	

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-224955(P2001-224955)

(22) 出願日 平成13年7月25日(2001.7.25)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 鈴木 紀之

兵庫県川西市向陽台1-2-54

(72) 発明者 原 和宏

兵庫県宝塚市口谷東1-55-1-103

(72) 発明者 大野 良貴

大阪府摂津市鳥飼西5-5-35-509

(74) 代理人 100065226

弁理士 朝日奈 宗太 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面処理層状化合物

(57) 【要約】

【課題】 ポリエステル樹脂やポリアミド樹脂などの補強材や改質材として、均一に微分散可能であり、等方的な樹脂の補強効果や反り抑制効果、優れた結晶化促進効果などを有する表面処理層状化合物を提供する。

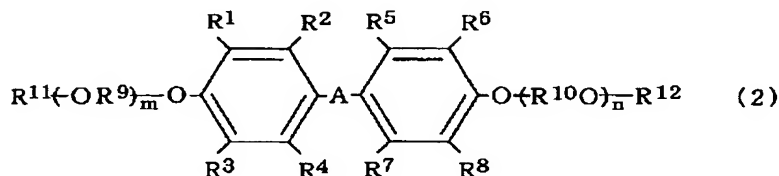
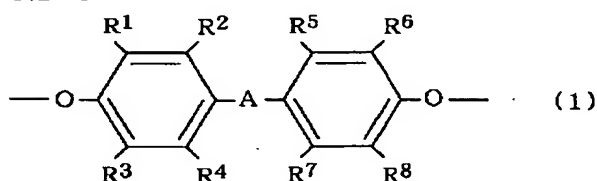
【解決手段】 ポリエーテル化合物で処理された層状化合物であって、前記ポリエーテル化合物が、(a)環状炭化水素基を有すること、(b)水酸基価が30mg KOH/g以下、のうち少なくとも一の条件を満たす表面処理層状化合物とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエーテル化合物で処理された層状化合物であって、前記ポリエーテル化合物が、(a) 環状炭化水素基を有すること、および(b) 水酸基価が30 mg KOH/g以下、のうち少なくとも一の条件を満たす表面処理層状化合物。

【請求項2】 前記ポリエーテル化合物が、主鎖中に下記一般式(1)：

【化1】



(式中、-A-は、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、炭素数1~20のアルキレン基、または炭素数6~20のアルキリデン基であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、およびR⁸は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1~5の1価の炭化水素基であり、R⁹、R¹⁰はいずれも炭素数1~5の2価の炭化水素基であり、R¹¹、R¹²はいずれも水素原子、炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なってもよい。mおよびnはオキシアルキレン単位の繰返し単位数を示し、2 ≤ m + n ≤ 50である。) で表わされる請求項1記載の表面処理層状化合物。

【請求項4】 前記ポリエーテル化合物で処理された層状化合物が、水または水を含有する極性溶媒中で、層状化合物およびポリエーテル化合物を混合することによって得られるものである請求項1、2または3記載の表面処理層状化合物。

【請求項5】 層状化合物が層状ケイ酸塩である、請求項1、2、3または4記載の表面処理層状化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリエーテル化合物で処理された表面処理層状化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】 タルクやマイカなどの層状化合物は、ポリエステル樹脂やポリアミド樹脂などの剛性、機械的特性、および耐熱変形性などの物理的特性を改良する目的で、充填剤もしくは補強剤として広く利用されている。その効果は一般に、均一かつ微分散するほど有効である

(式中、-A-は、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、炭素数1~20のアルキレン基、または炭素数6~20のアルキリデン基であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、およびR⁸は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1~5の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なってもよい。) で表わされる単位を有する請求項1記載の表面処理層状化合物。

【請求項3】 前記ポリエーテル化合物が下記一般式(2)：

【化2】

といわれている。層状化合物の中でも、とりわけ膨潤性層状化合物に関しては、層を劈開し易くして微分散化し易くする技術として、ポリビニルピロリドンなどの高分子化合物(インターカレントポリマー)を層状化合物の層間にインターカレートして層間化合物とする技術(特開平9-118518号公報)が開示されている。しかしながら、前記発明では、ポリエステルやポリアミド樹脂などに膨潤性層状化合物を微分散させるには効果が不十分であり改善が望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記課題を解決し、ポリエステル樹脂やポリアミド樹脂などの補強材や改質材として、従来の層状化合物よりも微分散可能な表面処理層状化合物を提供することにある。

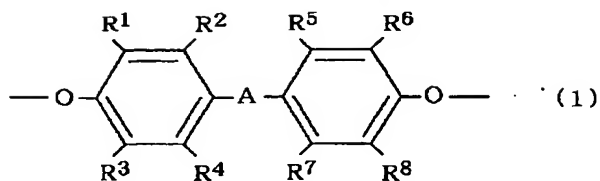
【0004】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、ポリエーテル化合物で処理された層状化合物であって、前記ポリエーテル化合物が、(a) 環状炭化水素基を有すること、および(b) 水酸基価が30 mg KOH/g以下、のうち少なくとも一の条件を満たす表面処理層状化合物に関する。

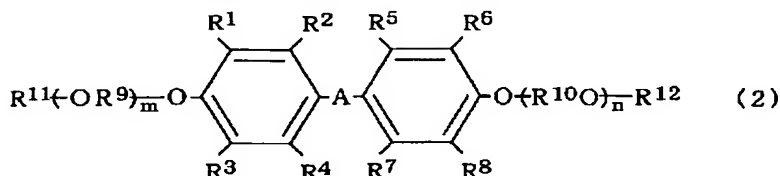
【0005】 前記ポリエーテル化合物が主鎖中に下記一般式(1)：

【0006】

【化3】



【0007】(式中、-A-は、-O-、-S-、-S O-、-SO₂-、-C O-、炭素数1~20のアルキレン基、または炭素数6~20のアルキリデン基であり、



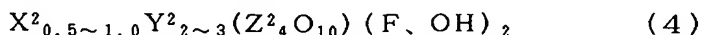
【0010】(式中、-A-は、-O-、-S-、-S O-、-SO₂-、-C O-、炭素数1~20のアルキレン基、または炭素数6~20のアルキリデン基であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、およびR⁸は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1~5の1価の炭化水素基であり、R⁹、R¹⁰はいずれも炭素数1~5の2価の炭化水素基であり、R¹¹、R¹²はいずれも水素原子、炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なってもよい。mおよびnはオキシアルキレン単位の繰返し単位数を示し、2≤m+n≤50である。)で表わされることが好ましい。

【0011】前記ポリエーテル化合物で処理された層状化合物が、水または水を含有する極性溶媒中で、層状化合物およびポリエーテル化合物を混合することによって得られるものであることが好ましい。

【0012】前記層状化合物が層状ケイ酸塩であることが好ましい。



(式中、X¹はK、Na、1/2Ca、および1/2Mgからなる群より選ばれる1種以上であり、Y¹はMg、Fe、Mn、Ni、Zn、Li、Al、およびCrからなる群より選ばれる1種以上であり、Z¹はSi、およびAlからなる群より選ばれる1種以上である。なお、H₂Oは層間イオンと結合している水分子を表わすが、nは層間イオンおよび相対湿度に応じて著しく変動する)で表わされる、天然または合成されたものである。該スメクタイト族粘土の具体例としては、たとえば、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイ



(式中、X²はLi、Na、K、Rb、Ca、Ba、およびSrからなる群より選ばれる1種以上であり、Y²はMg、Fe、Ni、Mn、Al、およびLiからなる群より選ばれる1種以上であり、Z²はSi、Ge、Al、Fe、およびBからなる群より選ばれる1種以上で

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、およびR⁸は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1~5の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なってもよい。)で表わされる単位を有することが好ましい。

【0008】前記ポリエーテル化合物が下記一般式

(2) :

【0009】

【化4】

【0013】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる層状化合物とは、ケイ酸塩、リン酸ジルコニウムなどのリン酸塩、チタン酸カリウムなどのチタン酸塩、タングステン酸ナトリウムなどのタングステン酸塩、ウラン酸ナトリウムなどのウラン酸塩、バナジン酸カリウムなどのバナジン酸塩、モリブデン酸マグネシウムなどのモリブデン酸塩、ニオブ酸カリウムなどのニオブ酸塩、黒鉛からなる群より選択される1種以上である。なかでも入手の容易性、取扱い性等の点から層状ケイ酸塩が好ましく用いられる。

【0014】前記層状ケイ酸塩とは、主として酸化ケイ素の四面体シートと、主として金属水酸化物の八面体シートから形成され、たとえば、スメクタイト族粘土および膨潤性雲母などがあげられる。

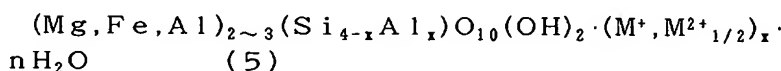
【0015】前記スメクタイト族粘土は下記一般式(3) :

ト、サポナイト、鉄サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチブンサイトおよびベントナイトなど、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物があげられる。前記スメクタイト族粘土の初期の凝集状態における底面間隔は約10~17Åであり、凝集状態でのスメクタイト族粘土の平均粒径はおおよそ1000Å~1000000Åである。

【0016】また、前記膨潤性雲母は下記一般式(4) :

ある。)で表わされる、天然または合成されたものである。これらは、水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、および水と該極性溶媒の混合溶媒中で膨潤する性質を有する物であり、たとえば、リチウム型テニオライト、ナトリウム型テニオライト、リチウム型四ケイ素雲

母、およびナトリウム型四ケイ素雲母など、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物があげられる。前記膨潤性雲母の初期の凝集状態における底面間隔はおおよそ10~17Åであり、凝集状態での膨潤性雲母の平均粒径は約1000~1000000Åである。



(式中、MはNaおよびMg等のアルカリまたはアルカリ土類金属の交換性陽イオン、 $x=0.6\sim0.9$ 、 $n=3.5\sim5$ である)で表わされるものがあげられる。前記バーミキュライト相当品の初期の凝集状態における底面間隔はおおよそ10~17Åであり、凝集状態での平均粒径は約1000~5000000Åである。

【0018】層状ケイ酸塩の結晶構造は、c軸方向に規則正しく積み重なった純粋度が高いものが望ましいが、結晶周期が乱れ、複数種の結晶構造が混じり合った、いわゆる混合層鉱物も使用され得る。

【0019】層状ケイ酸塩は単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて使用してもよい。

【0020】前記、層状化合物のうちでは、モンモリロナイト、ベントナイト、ヘクトライトおよび層間にナトリウムイオンを有する膨潤性雲母が、得られる強化ポリエステル樹脂組成物中での分散性および強化ポリエステル樹脂組成物の物性改善効果の点から好ましい。

【0021】前記ポリエステル化合物は、(a)環状炭化水素基を有すること、および(b)水酸基価が30mg KOH/g以下であることのうち、少なくとも1の条件を満たす。前記どちらかの条件を満たしていれば、層状化合物を均一に微分散させることができる。また前記ポリエステル化合物は、前記条件のうち少なくとも1の条件を満たす限りとくに限定されない。たとえば、主鎖がポリオキシエチレンやポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体などのようなポリオキシアルキレンである化合物があげられ、繰返し単位数が2~100程度のものがあげられる。

【0022】前記環状炭化水素基を有するポリエステル化合物とは、ポリオキシエチレンやポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体などのようなポリオキシアルキレン化合物の側鎖および/または主鎖中に、環状炭化水素基を有する物を意図する。具体的には、主鎖にビスフェノールA単位を含有するポリエチレングリコール、主鎖にビスフェノールA単位を含有するポリプロピレングリコールなどがあげられる。前記ポリエステル化合物が環状炭化水素基を有することで、ポリエステル樹脂への微分散効果が向上する傾向にある。また熱安定性も向上する。前記環状炭化水素基とは、芳香族炭化水素基および/または脂環式炭化水素基を意味し、たとえば、フェニル基、ナフチル基、シクロアルキル基などがあげられる。本明細書において、「フェニル基」という

【0017】前記膨潤性雲母の中にはバーミキュライト類と似通った構造を有するものもあり、このようなバーミキュライト類相当品なども使用し得る。該バーミキュライト類相当品には3八面体型と2八面体型があり、下記一般式(5)：

場合は、とくに指示がない限り「フェニレン基」などの多価の環状炭化水素基を包含することを意図する。同様にナフチル基およびシクロアルキル基は、それぞれナフチレン基およびシクロアルキレン基などを包含する。環状炭化水素基の中では芳香族炭化水素基が、熱安定性、層状化合物の分散性の点から好ましい。

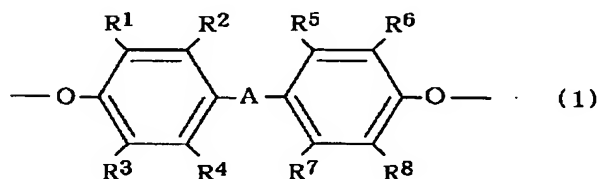
【0023】また、水酸基価が30mg KOH/g以下であるポリエーテル化合物としては、アルコキシ基などで末端封止したポリエチレングリコールなどがあげられる。前記ポリエーテル化合物の水酸基価は、好ましくは28mg KOH/g以下、より好ましくは25mg KOH/g以下、さらに好ましくは23mg KOH/g以下、とくに好ましくは20mg KOH/g以下である。水酸基価が30mg KOH/gより大きいと、熱可塑性ポリエステル樹脂の分子量が低下し、結果として樹脂組成物の強度や靱性が低下する。

【0024】前記水酸基価の測定方法はとくに限定されず、任意の方法を行ない得る。たとえば、本発明で用いるポリエーテル化合物1gを、塩化アセチル、無水酢酸、氷酢酸などでアセチル化する。ついで、水酸化ナトリウムなどのアルカリ化合物で加水分解、すなわちケン化し、それによって生じる酢酸を中和するのに要する水酸化カリウムのmg数を水酸基価とする。

【0025】前記ポリエステル化合物の中で、主鎖中に下記一般式(1)：

【0026】

【化5】



【0027】(式中、-A-は、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、炭素数1~20のアルキレン基、または炭素数6~20のアルキリデン基であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、およびR⁸は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1~5の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なってもよい。)で表わされる単位を有するポリエーテル化合物が熱安定性、層状化合物の分散性の点から好ましく用いられ得る。前記-A-は、

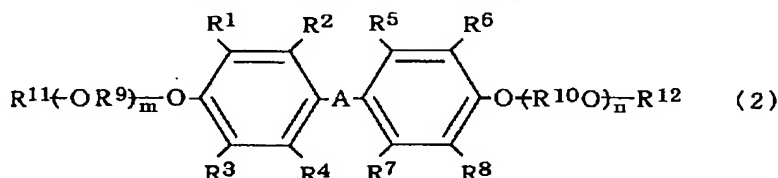
—C(CH₃)₂—、—CH₂—が、入手が容易である点から好ましい。また、前記R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、およびR⁸は、それぞれ水素原子、メチル基、エチル基から選ばれる基であることが、入手が容易

である点から好ましい。

【0028】さらに、下記一般式(2)：

【0029】

【化6】



【0030】(式中、—A—は、—O—、—S—、—S—O—、—SO₂—、—CO—、炭素数1~20のアルキレン基、または炭素数6~20のアルキリデン基であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、およびR⁸は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1~5の1価の炭化水素基であり、R⁹、R¹⁰はいずれも炭素数1~5の2価の炭化水素基であり、R¹¹、R¹²はいずれも水素原子、炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なってもよい。mおよびnはオキシアルキレン単位の繰り返し単位数を示し、2 ≤ m + n ≤ 50である。)で表わされるポリエーテル化合物が熱安定性、層状化合物の分散性、入手の容易さの点からとくに好ましく用いられ得る。前記—A—は、—C(CH₃)₂—、—CH₂—が、入手が容易である点から好ましい。また、前記R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、およびR⁸は、それぞれ水素原子、メチル基、エチル基から選ばれる基であることが、入手が容易である点から好ましい。前記R⁹、R¹⁰は、エチレン基および/またはプロピレン基であることが、入手が容易である点から好ましい。前記R¹¹、R¹²は、水素原子、メチル基、エチル基から選ばれる基であることが、入手が容易である点から好ましい。前記m + nは、2 ≤ m + n ≤ 50であることが好ましい。より好ましくは、m + nが2 ≤ m + n ≤ 30である。m + nが2より小さいと、樹脂中での層状化合物の分散性が損なわれる傾向にある。m + nが50をこえると、熱に対する安定性が低下する傾向にある。また前記mは、1~15であることが、入手が容易である点、層状化合物の分散性、熱安定性の点から好ましい。前記nは、1~15であることが、入手が容易である点、層状化合物の分散性、熱安定性の点から好ましい。

【0031】前記ポリエーテル化合物には、熱可塑性ポリエステル樹脂や層状化合物に悪影響を与えない限り、アルコキシシリル基やシラノール基など、Si—O—Si結合を形成し得るケイ素を含有する官能基以外の官能基を有していてもよい。該置換基の例としては、飽和または不飽和の一価または多価の脂肪族炭化水素基、エステル結合で結合している基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシ基、末端にカルボニル基を有する基、アミド基、メルカプト基、スルホニル結合で結合している基、

スルフィニル結合で結合している基、ニトロ基、ニトロソ基、ニトリル基、ハロゲン原子および水酸基などがあげられる。これらのうちの1種で置換されていてもよく、2種以上で置換されていてもよい。

【0032】ポリエーテル化合物中の置換基の組成比はとくに制限されるものではないが、ポリエーテル化合物が、水または水を含有する極性溶媒に可溶となることが望ましい。具体的には、室温の水100gに対する溶解度が1g以上であることが好ましい。より好ましくは2g以上、さらに好ましくは5g以上、とくに好ましくは10g以上、もっとも好ましくは20g以上である。

【0033】ポリエーテル化合物の使用量は、層状化合物と熱可塑性ポリエステル樹脂との親和性、強化ポリエステル樹脂組成物中での層状化合物の分散性が十分に高まるように調整し得る。必要であるならば、異種の官能基を有する複数種のポリエーテル化合物を併用し得る。したがって、ポリエーテル化合物の使用量は一概に数値で限定されるものではないが、層状化合物100重量部に対するポリエーテル化合物の配合量の下限値は、0.1重量部であることが好ましい。より好ましくは0.2重量部、さらに好ましくは0.3重量部、とくに好ましくは0.4重量部、もっとも好ましくは0.5重量部である。層状化合物100重量部に対するポリエーテル化合物の配合量の上限値は、200重量部であることが好ましい。より好ましくは180重量部、さらに好ましくは160重量部、とくに好ましくは140重量部、もっとも好ましくは120重量部である。ポリエーテル化合物量の下限値が0.1重量部より小さいと、層状化合物の微分散化効果が充分でなくなる傾向がある。また、ポリエーテル化合物量の200重量部をこえても、層状化合物の微分散化効果は変わらない傾向にある。

【0034】本発明において、ポリエーテル化合物で層状化合物を処理する方法はとくに限定されない。たとえば、以下に示した方法で行ない得る。

【0035】まず、層状化合物と分散媒を攪拌混合する。前記分散媒とは、水または水を含有する極性溶媒などがあげられる。なかでも、水が、分散媒を乾燥する工程において処理が容易である点で好ましい。前記極性溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、エチレングリコール、プロプレ

ングリコール、1, 4-ブタンジオールなどのグリコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド化合物、その他の溶媒であるジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ、2-ピロリドンなどがあげられる。

【0036】前記層状化合物と分散媒との攪拌の方法はとくに限定されない。たとえば、従来公知の湿式攪拌機を用いて行なわれる。前記湿式攪拌機としては、攪拌翼が高速回転して攪拌する高速攪拌機、高剪断速度がかかっているローターとステーター間の間隙で試料を湿式粉碎する湿式ミル類、硬質媒体を利用した機械的湿式粉碎機類、ジェットノズルなどで試料を高速で衝突させる湿式衝突粉碎機類、超音波を用いる湿式超音波粉碎機などをあげることができる。なかでも、湿式ミルが好ましい。より効率的に混合したい場合は、攪拌の回転数を1000rpm以上、好ましくは1500rpm以上、より好ましくは2000rpm以上とする。回転数の上限値は25000rpmである。回転数が25000rpmをこえても攪拌の効果は変わらない傾向にある。あるいは剪断速度を500(1/s)以上、好ましくは1000(1/s)以上、より好ましくは1500(1/s)以上とすることにより効率的に混合することもできる。剪断速度の上限値は約50000(1/s)である。剪断速度が50000(1/s)をこえても、攪拌の効果は変わらない傾向にある。また、混合に要する時間は1~10分以上である。ついで、前記ポリエーテル化合物を加えて、さらに5~60分間攪拌を続け、充分に混合する。そののち、加熱乾燥や凍結乾燥して必要に応じて粉体化する。また別の方法としてはスプレーして乾燥する方法も好ましく用いられる。

【0037】本発明の表面処理層状化合物は熱可塑性ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体、ポリサルフォン樹脂などの極性基を有する高分子材料の剛性や耐熱性を高める補強材として用いられ得る。以下、補強材が混合された樹脂を樹脂組成物と称す。

【0038】前記熱可塑性ポリエステル樹脂とは、ジカルボン酸化合物および/またはジカルボン酸のエステル形成性誘導体を主成分とする酸成分と、ジオール化合物および/またはジオール化合物のエステル形成性誘導体を主成分とするジオール成分との反応により得られる従来公知の任意の熱可塑性ポリエステル樹脂である。熱可塑性ポリエステル樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサ-1, 4-ジメチルテレフタレート、ネオペンチルテレフタレート、ポリエチレン

イソフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリヘキサメチレンナフタレートなど、またはこれらの共重合ポリエステルをあげることができる。これらは単独、または2種以上組み合わせて使用してもよい。熱可塑性ポリエステル樹脂の分子量は、フェノール/テトラクロロエタン(5/5重量比)混合溶媒を用いて、25℃で測定した対数粘度が0.3~2.0(d1/g)である。対数粘度が0.3(d1/g)より小さいと、得られる樹脂成形体の強度が低くなる傾向にある。また2.0(d1/g)をこえると、成形時の流動加工性が損なわれる傾向にある。

【0039】本発明で用いられるポリアミド樹脂とは、主鎖中にアミド結合(-NHCO-)を含み加熱溶融できる重合体である。具体例としては、ポリテトラメチレンアジパミド(ナイロン46)、ポリカプロラクタム(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ポリテトラメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリウンデカノラクタム(ナイロン11)、ポリドデカノラクタム(ナイロン12)、ポリウンデカメチレンアジパミド(116)や、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタラミド(TMHT)、ポリヘキサメチレンテレフタラミド(ナイロン6T)、ポリヘキサメチレンイソフタラミド(ナイロン6I)などのテレフタル酸および/またはイソフタル酸とアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとから得られるポリアミド、ポリビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンドデカミド(ナイロンジメチルPACM12)、ポリメタキシリレンアジパミド(ナイロンMXD6)、ポリウンデカメチレンテレフタラミド(ナイロン11T)、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタラミド(ナイロン11TH)、共重合成分として1, 3-フェニレンジオキシジ酢酸を含む共重合ポリアミド、共重合成分として二量化脂肪酸を含む共重合ポリアミドなどがあげられ、直鎖状ポリアミド樹脂でも、(半)芳香族ポリアミド樹脂類であってもよい。これらは単独、または2種以上組み合わせて使用してもよい。これらポリアミド樹脂の分子量はとくに制限はないが、通常、25℃、98%濃硫酸中で測定した相対粘度が0.5~5.0の範囲の物が好ましく用いられる。対数粘度が0.5より小さいと、得られる樹脂成形体の機械物性、耐衝撃性が低くなる傾向にある。また5.0をこえると、成形時の流動加工性が損なわれる傾向にある。

【0040】本発明で用いられるポリアセタール樹脂とは、一般式 $-(O-CHR)_n-$ (式中、Rは水素原子、または炭素数1~5の炭化水素基であり、nは自然数である) で表わされるオキシアルキレン構造の繰返し単位を主体とする重合体である。具体的には、ポリオキシメチレンホモポリマーやオキシメチレン基を主たる繰返し単位とし、これ以外にエチレンオキサイド、

1, 3-ジオキサラン、1, 4-ブタンジオールなどのモノマー単位を有するコポリマーなどがあげられる。ポリアセタール樹脂の製造方法にはとくに制限はなく、通常トリオキサンの開環重合により製造される。また、共重合体も使用でき、公知の方法で架橋またはグラフト変性したものも使用できる。ポリアセタール樹脂は単独でも2種以上を組み合わせて用いてもよい。分子量にはとくに制限はなく、通常は、ASTMD1238-89Eにしたがって、190℃で測定したメルトインデックス(MI)が1~25の範囲である。MIが1より小さいと、加工性が損なわれる傾向にある。MIが25をこえると、物性が不十分となる傾向にある。

【0041】本発明で用いられるポリアリーレンスルフィド系樹脂とは、芳香族残基がチオエーテル結合を介して結ばれた重合体であり、加熱熔融することができる。かかる樹脂の主鎖構造は、たとえば、ポリフェニレンスルフィドやポリフェニレンスルフィドスルホンであり、単独でも2種以上を組み合わせて用いてもよい。ポリアリーレンスルフィド系樹脂の分子量はとくに制限はなく、通常は重量平均分子量が10000~50000の範囲である。重量平均分子量が10000より小さいと、物性が不十分となる傾向にある。重量平均分子量が50000をこえると、加工性が損なわれる傾向にある。

【0042】本発明で用いられるポリカーボネート樹脂にはとくに限定はなく、ビスフェノール化合物とホスゲンとの反応、またはビスフェノール化合物と炭酸ジエステルとの反応により得られる従来公知の任意のポリカーボネート樹脂が使用される。具体例としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン型ポリカーボネート樹脂、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン型ポリカーボネート、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン型ポリカーボネート、4, 4'-ジヒドロキシフェニルエーテル型ポリカーボネート、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド型ポリカーボネート、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン型ポリカーボネート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン型ポリカーボネート、1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニルスルホン)ベンゼンなどがあげられる。それらは単独、または2種以上組み合わせて使用してもよい。前記ポリカーボネート樹脂は単独で使用してもよく、また、構成成分やその比率が異なるものおよび(または)分子量の異なるものを2種以上組み合わせて使用してもよいが、強度や機械的特性およびコストの点から、ビスフェノールA型ポリカーボネートが好ましい。ポリカーボネート(PC)樹脂の分子量はとくに制限はされないが、通常、粘度平均分子量(Mv)で、10000~200000である。粘度平均分子量が10000より小さいと、物性が不十分となる傾向にある。粘度平均分子量が2000

00をこえると、加工性が損なわれる傾向にある。

【0043】本発明で用いられるポリアリレート樹脂にはとくに制限がなく、芳香族ジカルボン酸化合物および/または芳香族ジカルボン酸のエステル形成性誘導体を主成分とする酸成分(以降、芳香族ジカルボン酸)、およびジフェノール化合物および/またはジフェノール化合物のエステル形成性誘導体を主成分とするジフェノール成分(以降、ジフェノール)との反応により得られる公知のポリアリレート樹脂である。ポリアリレート樹脂の具体例としては、テレフタル酸と2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(「ビスフェノールA」)の反応から得られるポリアリレート(たとえばユニチカ(株)製、商品名: Uポリマー)、イソフタル酸と2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの反応から得られるポリアリレート(たとえば、デュボン社製、商品名: アリロン)、テレフタル酸とイソフタル酸の混合物および2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの反応から得られるポリアリレート、テレフタル酸とイソフタル酸の混合物および2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンと1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンの混合物の反応から得られるポリアリレート、イソフタル酸と2, 5-ナフタレンジカルボン酸の混合物および2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの反応から得られるポリアリレート、イソフタル酸と2, 5-ナフタレンジカルボン酸の混合物および2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンと1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンの混合物の反応から得られるポリアリレートなどがあげられる。また、これらの樹脂の製造に使用される芳香族ジカルボン酸および/またはジフェノールを2種以上用いて製造したポリアリレート樹脂があげられる。ポリアリレート樹脂は単独または組成あるいは成分の異なるものおよび/または分子量の異なるものを2種以上組み合わせて使用し得る。ポリアリレート樹脂の分子量はとくに制限はないが、通常、クロロホルムを用いて25℃で測定した重量平均分子量(Mw)が25000~80000である。Mwが25000より小さいと、物性が不十分となる傾向にある。Mwが80000をこえると、加工性が損なわれる傾向にある。

【0044】本発明の表面処理層状化合物は前記樹脂中に微分散することができ、それによってさまざまな効果が得られる。すなわち、従来から広く用いられる繊維強化材と比較して異方性が抑制される。そのうえ、繊維強化材ではリサイクル時に繊維が破碎されて物性が低下するのに対し、本発明の表面処理層状化合物は破碎しないので物性が低下せず、リサイクル性に優れる。また、その他の効果としては、たとえば、反りや成形収縮、線膨張率を抑制して寸法安定性を高める効果、ガスバリア性

を付与するなどの効果、結晶性樹脂に対しては結晶化速度を高め成形性を改善する効果などがあげられる。

【0045】本発明の表面処理層状化合物を前記樹脂中に微分散させる方法はとくに限定されない。たとえば、樹脂と表面処理層状化合物とを、種々の一般的な混練機を用いて熔融混練する方法をあげることができる。混練機の例としては、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサー、ニーダーなどがあげられ、とくに、剪断効率の高い混練機が好ましい。前記樹脂と本発明の表面処理層状化合物は前記の混練機に一括投入して熔融混練してもよいし、あるいは予め熔融状態にした樹脂に本発明の表面処理層状化合物を添加して熔融混練してもよい。

【0046】以上詳述したように、本発明の表面処理層状化合物は樹脂に配合してさまざまな特長を付与することができるので、自動車部品、家庭用電気製品部品、家庭日用品、包装資材、その他一般工業用資材に好適に用いられる。

【0047】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0048】実施例、および比較例で使用する主要原料を以下にまとめて示す。なお、とくに断らない場合は、原料の精製は行なっていない。

【0049】(原料)

・層状化合物

モンモリロナイト(クニミネ工業(株)のクニピアF、底面間隔=13Å、以下、層状化合物A-1と称す)
膨潤性雲母(コープケミカル(株)のソマシフME100、底面間隔=12Å、以下、層状化合物A-2と称す)

天然タルク(日本タルク(株)のマイクロエースK-1)

・ポリエーテル化合物

主鎖にビスフェノールA単位を含有するポリエチレングリコール(東邦化学(株)製ビスオール18EN、水酸基価=110mg KOH/g、 $m=9$ 、 $n=9$ 、以下、ポリエーテル化合物B-1と称す)

日本油脂(株)製ユニオックスMM500(水酸基価=2.8mg KOH/g、メトキシ基を有する、以下、ポリエーテル化合物B-2と称す)

・樹脂

ポリエチレンテレフタレート樹脂(鐘紡(株)のベルベットEFG70、フェノール/テトラクロロエタン(5/5重量比)混合溶媒を用いて25℃で測定した対数粘度0.73(d1/g)、以下、樹脂C-1と称す)

ポリブチレンテレフタレート樹脂(KOLON社製のKP210、フェノール/テトラクロロエタン(5/5重量比)混合溶媒を用いて25℃で測定した対数粘度0.82(d1/g)、以下、樹脂C-2と称す)

ポリアミド6(東レ社のアミランCM1026、25℃、98%濃硫酸中で測定した相対粘度3.0、以下、樹脂C-3と称す)

ポリアセタール(ポリプラスチックス社のジュラコンM90-44、条件190℃、荷重2.16kgで測定したメルトインデックス9.0g/10分、以下、樹脂C-4と称す)

・繊維状強化材

日本電気硝子(株)製ガラス繊維(T-195H、以下、繊維状強化材B-1と称す)

また、実施例および比較例における評価方法を以下にまとめて示す。

【0050】(底面間隔)X線発生装置(理学電機(株)製、RU-200B)を用い、ターゲットCuK α 線、Niフィルター、電圧40kV、電流200mA、走査角 $2\theta=0.2\sim16.0^\circ$ 、ステップ角 $=0.02^\circ$ の測定条件で表面処理層状化合物の底面間隔を測定した。

【0051】底面間隔は、小角X線回折ピーク角値をBraggの式に代入して算出した。ただし、小角X線ピーク角値の確認が困難である場合は、層が十分に劈開して結晶性が実質的に消失したかあるいは、ピーク角値がおおよそ 0.8° 以下であるために確認が困難であるとみなし、底面間隔の評価結果としては $>100\text{\AA}$ とした。

【0052】(FT-IR)約1mgの表面処理化合物と約200mgのKBr粉末とを乳鉢を用いて充分に混合した後、卓上プレスを用いて測定用のKBrディスクを作製した。ついで赤外分光器(島津製作所(株)製、8100M)を用いて透過法で測定した。検出器は液体窒素で冷却したMCT検出器を用い、分解能は 4cm^{-1} 、スキャン回数は100回とした。

【0053】(灰分率)JIS K 7052に準じて測定した。

【0054】(分散状態の測定)厚み50~100 μm の樹脂組成物超薄切片を用いた。透過型電子顕微鏡(日本電子JEM-1200EX)を用い、加速電圧80kVで倍率4万~100万倍で層状化合物など補強材の分散状態を観察撮影した。TEM写真において、100個以上の分散粒子が存在する任意の領域を選択し、分散粒子数([N]値)を測定した。[N]値は大きいほど微分散していることを表わす。[N]値の測定は以下のようにして行なった。まず、TEM像上で、選択した領域に存在する層状化合物の粒子数を求める。これとは別に、層状化合物に由来する樹脂組成物の灰分率を前記方法により測定する。前記粒子数を前記灰分率で除し、面積100 μm^2 に換算した値を[N]値とした。分散粒子が大きく、TEMでの観察が不適当である場合は、光学顕微鏡(オリンパス光学(株)製の光学顕微鏡BH-2)を用いて前記と同様の方法で[N]値を求めた。た

だし、必要に応じて、サンプルはLINKAM製のホットステージTHM600を用いて250～270℃で溶融させ、溶融状態のままで分散粒子の状態を測定した。

【0055】(反り)樹脂組成物を乾燥した後、金型温度120℃、樹脂温度250～280℃の条件で、寸法約120×120×1mmの平板状試験片を射出成形した。平面上に前記の平板状試験片を置き、試験片の4隅のうち、1カ所を押さえ、残り3隅のうち、平面からの距離が最も大きい値をノギスを用いて測定した。4隅それぞれを押さえ、得られた反り値の平均値を求めた。

【0056】(曲げ特性)樹脂組成物を乾燥した後、型締圧80tの射出成形機を用い、樹脂温度250～270℃で、寸法約120mm×120mm×3mm厚の試験片を射出成形した。得られた成形品からMD方向とTD方向に寸法約12.7mm×120mm×3mm厚の試験片を切り取り、ASTM D-790に準じて、曲げ弾性率を測定した。値が大きいほど優れており、また

MDとTDの値に近いほど異方性がない。

【0057】(結晶化温度、結晶化度)セイコー電子(株)製のDSC220Cを用いて、昇降温10℃/分で測定を行なった。

【0058】実施例1～4

イオン交換水と層状化合物を湿式ミル機(コロイドミル、日本精機(株)製、回転数3000～5000rpm、剪断速度2000～3000(1/s))により5分間攪拌混合してスラリーとした。ついでポリエーテル化合物を添加して15～30分間混合して処理した。そののち、乾燥し、粉碎により粉体化して、ポリエーテル化合物で処理した本発明の表面処理層状化合物(M-1～M-4)を得た。用いた原料の重量比を表1に示す。得られた表面処理層状化合物の底面間隔および表面の官能基を評価した。結果をあわせて表1に示す。

【0059】

【表1】

表 1

実施例		1	2	3	4
表面処理層状化合物		M-1	M-2	M-3	M-4
イオン交換水	重量部	100	100	100	100
層状化合物A-1		5			
層状化合物A-2			10	10	10
ポリエーテル化合物B-1		3	2	5	
ポリエーテル化合物B-2					5
底面間隔	A	28	24	35	23
IR分析結果		エーテル結合、ベンゼン環、水酸基、メチル基、メチレン基	エーテル結合、ベンゼン環、水酸基、メチル基、メチレン基	エーテル結合、ベンゼン環、水酸基、メチル基、メチレン基	エーテル結合、メチル基、メチレン基

【0060】表1に示すように、ポリエーテル化合物が層状化合物の表面に存在しており、それによって底面間隔が拡大している。よって、本発明の表面処理層状化合物が得られていることがわかる。

【0061】実施例5

表面処理層状化合物の効果を示すためにつぎの実験を行なった。すなわち、表2に示す重量比で樹脂および本発明の表面処理層状化合物を2軸押出機(TEX44、日本製鋼(株)製)に一括投入して溶融混練し、樹脂組成

物を得た。得られた樹脂組成物のMD、TD方向の曲げ弾性率および反りを評価した。結果を表2に示す。

【0062】比較例1～3

樹脂C-1、ガラス繊維、タルクを二軸押出機(日本製鋼(株)製、TEX44)を用いて溶融混練することにより樹脂組成物を得、評価した。結果を表2に示す。

【0063】

【表2】

表 2

		実施例	比較例		
		5	1	2	3
樹脂C-1	重量部	100	100	100	100
表面処理層状化合物M-2		12			
タルク				10	
ガラス繊維					10
灰分率	wt%	8.9	0	9.8	9.8
分散粒子数[N]		82	0	5	1
曲げ弾性率 MD	MPa	5680	2980	3490	5840
曲げ弾性率 TD		5660	3010	3510	3650
反り	mm	1.2	変形	1.2	25

【0064】表2より、本発明の表面処理層状化合物は樹脂中に均一に微分散するので、当方的な補強効果および反りを抑制する効果を有する。一方、タルクを配合した系は補強効果が不充分である。またガラス繊維を配合した系は補強効果があるものの異方性があり、反りが大きく寸法に問題があることがわかった。

【0065】実施例6

表面処理層状化合物の効果を示すためにつぎの実験を行った。すなわち、表3に示す重量比で樹脂および本発明の表面処理層状化合物を2軸押出機（TEX44、日

本製鋼（株）製）に一括投入して熔融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の昇温時および降温時の結晶化温度および結晶化度を評価した。結果を表3に示す

【0066】比較例4～5

樹脂C-1およびタルクを二軸押出機を用いて熔融混練することにより樹脂組成物を得、実施例6と同様に評価した。結果を表3に示す。

【0067】

【表3】

表 3

		実施例	比較例	
		6	4	5
樹脂C-1	重量部	100	100	100
表面処理層状化合物M-2		4		
タルク				4
灰分率	wt%	3.3	0.0	3.8
分散粒子数[N]		86	0	4
昇温時結晶化温度	℃	208	180	195
降温時結晶化温度		103	145	134
結晶化度	%	38.6	25.6	33.5

【0068】表3より、本発明の表面処理層状化合物を微分散させた場合、樹脂の結晶化速度および結晶化度が高まることがわかる。これにより成形性が向上する。

【0069】実施例7～9、比較例6～8

本発明の表面処理層状化合物の効果を示すためにつぎの実験を行った。すなわち、表4に示す重量比で樹脂お

よび本発明の表面処理層状化合物あるいはタルクを熔融混練し組成物を得た。得られた組成物のMD、TD方向の曲げ弾性率および反りを評価した。結果を表4に示す。

【0070】

【表4】

表 4

		実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 6	比較例 7	比較例 8
樹脂C-2	重量部	100			100		
樹脂C-3			100			100	
樹脂C-4				100			100
表面処理層状化合物M-2		12		12			
表面処理層状化合物M-3			15				
タルク					10	10	10
灰分率	wt%	8.9	8.7	8.9	9.8	9.7	9.7
分散粒子数[N]		80	73	78	4	4	4
曲げ弾性率 MD	MPa	5340	5120	4880	3040	2990	2840
曲げ弾性率 TD		5330	5090	4850	3050	3040	2860
反り	mm	1.5	2.1	2.2	2.5	5.1	5.9

【0071】表4より、他のさまざまな樹脂中でも表面処理層状化合物は均一に微分散し、その結果として当方的な補強効果が得られ、反りも抑制されることがわかる。

【0072】

【発明の効果】以上詳述したように、特定の構造を有するポリエーテル化合物と層状化合物を溶媒中で混合する

ことによって表面処理層状化合物が得られる。得られた表面処理層状化合物は、ポリエステル樹脂やポリアミド樹脂等に配合すると樹脂中で均一に微分散する。その結果、等方的な補強効果や反りの抑制効果、また別の効果としては結晶化促進効果などを有する。得られる樹脂組成物は種々の用途に用いられ得る。

フロントページの続き

(72)発明者 中野 公彦
兵庫県神戸市垂水区本多間6-27-4

Fターム(参考) 4G073 BB71 CA06 CM07 CM14 CM15
CM22 CN04 CN07 CN09 CP01
FD01 FD02 FD21 FD25 FF04
UA08
4J002 CF001 CL001 DJ006 DJ036
DJ056 FB086 FD016